




PROCESS FOR PRODUCING PERFLUORO(VINYL ETHER)SULFONIC ACID DERIVATIVE

Patent number: WO0128989
Publication date: 2001-04-26
Inventor: TATEMOTO MASAYOSHI [JP]
Applicant: DAIKIN IND LTD [JP];; TATEMOTO MASAYOSHI [JP]
Classification:
- international: C07C303/32; C07C309/10
- european: C07C303/22; C07C303/32
Application number: WO2000JP07266 20001019
Priority number(s): JP19990296639 19991019

Also published as:

 EP1225167 (A1)
 US6649790 (B1)
 JP2001114750 (A)

Cited documents:

 WO9843952
 US4358412

Abstract of WO0128989

A process for producing a monomer compound represented by general formula (II) (wherein M represents an alkali metal or alkaline earth metal; and n is 0, 1, or 2) by thermally decomposing a compound represented by formula (I) (wherein M and n are the same as defined above), characterized in that the thermal decomposition is conducted in the presence of a catalyst having the ability to coordinate with the metal ion M.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2001 年 4 月 26 日 (26.04.2001)

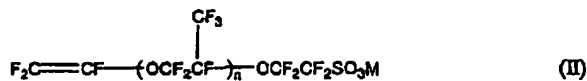
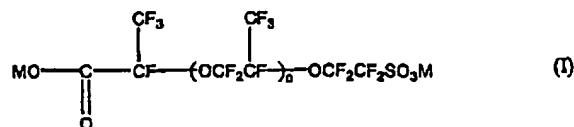
PCT

(10) 国際公開番号
WO 01/28989 A1

- (51) 国際特許分類⁷: C07C 303/32, 309/10 (72) 発明者: および
(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 建元正祥 (TATE-MOTO, Masayoshi) [JP/JP]; 〒569-0853 大阪府高槻市柳川町2丁目13-5 Osaka (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP00/07266
- (22) 国際出願日: 2000 年 10 月 19 日 (19.10.2000) (74) 代理人: 三枝英二, 外 (SAEGUSA, Eiji et al.); 〒541-0045 大阪府大阪市中央区道修町1-7-1 北浜TNKビル Osaka (JP).
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語 (81) 指定国 (国内): CA, US.
- (30) 優先権データ:
特願平 11/296639
1999 年 10 月 19 日 (19.10.1999) JP (84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): ダイキン工業株式会社 (DAIKIN INDUSTRIES, LTD.) [JP/JP]; 〒530-8323 大阪府大阪市北区中崎西2丁目4番12号 梅田センタービル Osaka (JP).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告書
- 2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: PROCESS FOR PRODUCING PERFLUORO(VINYL ETHER)SULFONIC ACID DERIVATIVE

(54) 発明の名称: パーフルオロビニルエーテルスルホン酸誘導体の製造法



(57) Abstract: A process for producing a monomer compound represented by general formula (II) (wherein M represents an alkali metal or alkaline earth metal; and n is 0, 1, or 2) by thermally decomposing a compound represented by formula (I) (wherein M and n are the same as defined above), characterized in that the thermal decomposition is conducted in the presence of a catalyst having the ability to coordinate with the metal ion M.

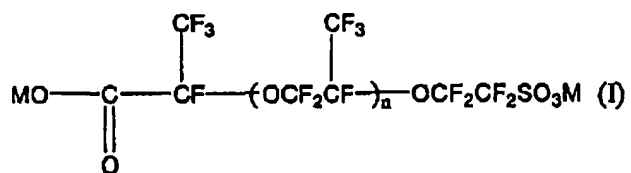
[続葉有]

WO 01/28989 A1

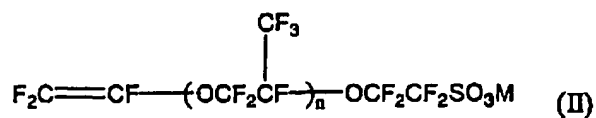


(57) 要約:

下記式 (I)



〔式中、Mはアルカリ金属又はアルカリ土類金属を示す。nは0、1又は2を示す。〕
で表される化合物を熱分解して一般式 (2)



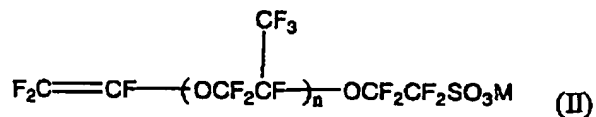
〔式中、M及びnは前記に定義したとおりである。〕で表されるモノマー化合物の製造法において、該熱分解反応を金属イオンMに配位能を有する触媒の存在下に反応させることを特徴とする製造法。

明細書

パーフルオロビニルエーテルスルホン酸誘導体の製造法

技術分野

本発明は、下記式 (II) で表されるパーフルオロビニルエーテルスルホン酸誘導体の効率的な製造法に関する。

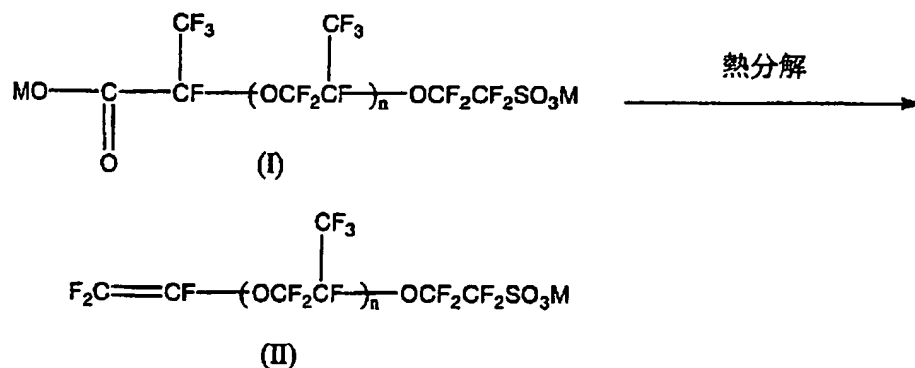


[式中、Mはアルカリ金属又は1/2（アルカリ土類金属）を示す。nは0、1又は2を示す。]

背景技術

フッ素系アイオノマーとしては、ナフィオン®、フレミオン®などのパーフルオロポリマー鎖にスルホン酸基ないしカルボキシル基を結合した共重合体が知られている。これらは主として食塩電解に利用されるイオン交換膜として開発が進み、化学センサー、分離膜、高分子超強酸触媒をはじめ、燃料電池のプロトン輸送高分子電解質などとしての利用が検討されている。

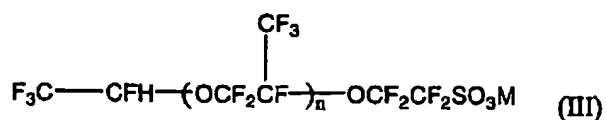
このフッ素系アイオノマーの製造原料である、パーフルオロビニルエーテルスルホン酸誘導体(II)は、下記のスキームに従い、対応する原料化合物(I)の熱分解により製造できることが知られている（WO 98/43952号パンフレット参照）。



〔式中、M及びnは前記に定義したとおりである。〕

しかしながら、上記熱分解法によれば、加熱時間が短いと生成物とともに原料化合物が残存し、加熱時間が長いと生成物が更に重合したオリゴマー及び下記式

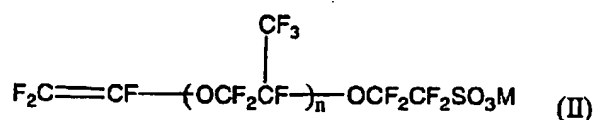
(III)



〔式中、M及びnは前記に定義したとおりである。〕

で表される化合物等の副生成物が生じる不具合があった。原料化合物(I)の量が多いと反応及び後処理に時間がかかるため、原料化合物の残存ないし副生成物の生成が特に問題となる。

本発明の目的は、一般式 (II)



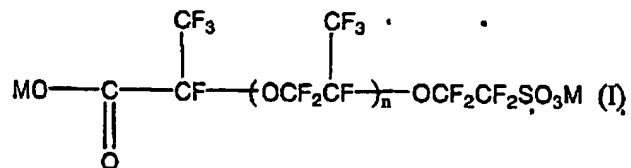
〔式中、M及びnは前記に定義したとおりである。〕で表されるモノマー化合物を高収率で得る方法を提供することである。

発明の開示

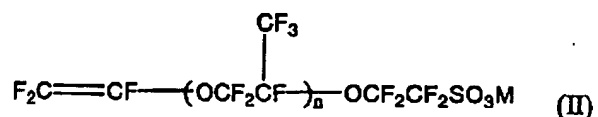
本発明者は、上記課題に鑑み検討を重ねた結果、熱分解反応をジグライムなどの金属イオンMに配位能を有する触媒の存在下に行うことにより反応を促進することができ、原料の残存を抑制すると同時に副生成物の生成を抑制できることを見出した。

本発明は、下記のパーフルオロビニルエーテルスルホン酸誘導体の製造法を提供するものである。

項1. 下記式 (I)

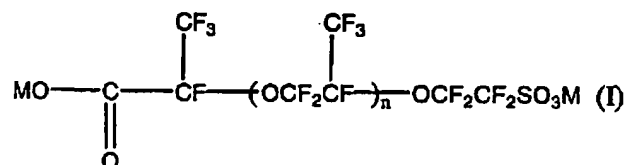


〔式中、Mはアルカリ金属又はアルカリ土類金属を示す。nは0、1又は2を示す。〕
で表される化合物を熱分解する一般式 (II)

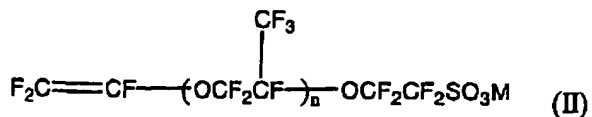


〔式中、M及びnは前記に定義したとおりである。〕で表されるパーフルオロビニルエーテルスルホン酸誘導体の製造法において、該熱分解反応を金属イオンMに配位能を有する触媒の存在下に行うことを特徴とする製造法。

2. 下記式 (I)



〔式中、Mはアルカリ金属又はアルカリ土類金属を示す。nは0、1又は2を示す。〕
で表される化合物を不活性溶媒中で熱分解する一般式 (II)



〔式中、M及びnは前記に定義したとおりである。〕で表されるパーフルオロビニルエーテルスルホン酸誘導体の製造法において、該熱分解反応を金属イオンMに配位能を有する触媒の存在下に行うことを特徴とする項1に記載の製造法。

項3. 金属イオンMに配位能を有する触媒がグライム系化合物である項1に記載

の製造法。

項4. グライム系化合物がジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジメトキシエタン、ジエトキシエタン、テトラグライム及びクラウンエーテルからなる群から選ばれる少なくとも1種である項3に記載の製造法。

項5. グライム系化合物がジグライムである項4に記載の製造法

項6. $n=0$ である項1に記載の製造法。

項7. 金属イオンMに配位能を有する触媒の添加量が、一般式(I)で表される原料化合物100重量部当たり約0.1～約1000重量部である項1に記載の製造法。

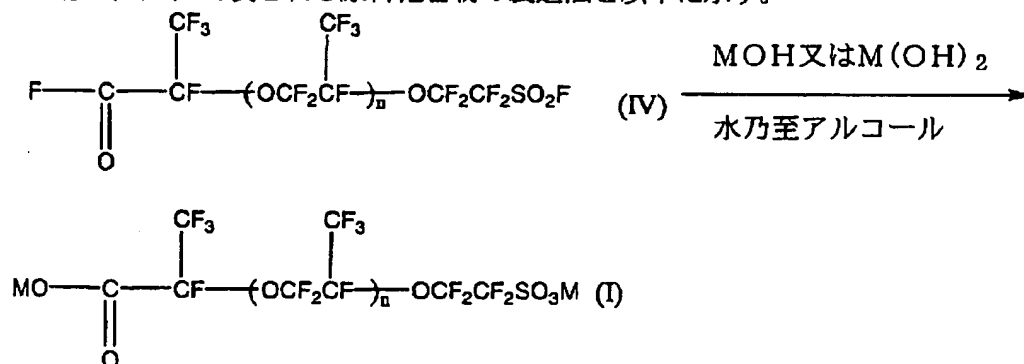
項8. 金属イオンMに配位能を有する触媒の添加量が、一般式(I)で表される原料化合物100重量部当たり約0.1～約10重量部である項1に記載の製造法。

項9. Mがアルカリ金属である項1に記載の製造法。

項10. Mがナトリウムである項1に記載の製造法。

本発明の方法で用いられる一般式(I)で表される原料化合物は公知であり、例えばWO98/43952号パンフレットに記載の方法により製造できる。

一般式(I)で表される原料化合物の製造法を以下に示す。



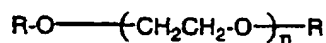
[式中、M、nは前記に定義したとおりである。MOHはMがアルカリ金属の場合を示し、 M(OH)_2 はMがアルカリ土類金属の場合を示す。]

一般式(IV)の原料化合物1モルを水乃至アルコール(メタノール、エタノール等)に溶解又は懸濁させ、2当量から過剰量のMOH(NaOH、KOH、LiOH、CsOH等)又は M(OH)_2 (Ca(OH)_2 、 Mg(OH)_2 、 Ba(OH)_2 等)の存在下に20～80℃

程度の温度下に1～24時間反応させることにより、一般式(I)の化合物を得ることができる。

なお、一般式(IV)の原料化合物は、WO98/43952に記載されている。

金属イオンMに配位能を有する触媒としては、ジエチレングリコールジメチルエーテル(ジグリム)、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジメトキシエタン、ジエトキシエタン、テトラグリム、クラウンエーテルなどのグリム系化合物、ジオキサン、ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシドなどが例示される。その他、アルコール系、エステル系、ケトン系なども例示される。本発明でいうグリム系化合物とは、ハイドロカーボン系のエーテル系化合物であり、次の一般式で表される化合物をいう。



(式中、Rは $\text{C}_m\text{H}_{2m+1}$ 、mは1～5、nは1～10を示す。)

熱分解反応時には、固体状態のまま熱分解させることもできるし、溶媒に分散又は溶解させて熱分解させることもできる。溶媒に分散又は溶解させて熱分解させる場合、前記した触媒そのものを溶媒とすることもできるし、不活性な液体を溶媒として使用することもできる。金属イオンに配位能を有する触媒は完全に脱水するのが困難であるので、より脱水の容易なフルオロカーボン類が不活性溶媒として好ましい。

本発明において、熱分解反応に用いられる不活性溶媒としては、特に限定されないが、パーフルオロ化、パーフルオロクロロ化またはその一部が水素化あるいはエーテル化されていてもよいフルオロカーボン類を好ましく利用できる。具体的には、沸点が200℃以上の溶媒がよく、特に $\text{Cl}(\text{CF}_2\text{CFCl})_{m1}\text{Cl}$ ($m1 = 3$ 又は4)、 $\text{CF}_3[\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2]_{m2}\text{F}$ ($m2 = 6 \sim 8$) が例示される。

nは、0、1又は2、好ましくは0又は1、より好ましくは0である。

金属イオンMに配位能を有する触媒の添加量は、不活性溶媒中で熱分解反応を行う場合、一般式(I)で表される原料化合物100重量部当たり約0.1～約1000重量部が好ましく、より好ましくは約0.1～約10重量部、特に好ましくは約1～約5重量部である。この触媒は大量に用いても良く、この場合、原料化合物

100重量部当たり約200～1000重量部、好ましくは約200～300重量部である。触媒そのものを溶媒として用いる場合は、原料化合物100重量部当たり約500～1000重量部である。

なお、金属イオンMとは、 Na^+ 、 K^+ 、 Li^+ 、 Cs^+ などのアルカリ金属イオン、 $1/2\text{Ca}^{2+}$ 、 $1/2\text{Mg}^{2+}$ などのアルカリ土類金属イオンを意味する。

本発明の熱分解反応は、一般に約100℃以上、好ましくは約150℃～約250℃、特に約170～約230℃で行うのが好ましく、約170℃以上の温度で短時間で反応を終結する方が副生成物の生成を抑制するのに有利である。

好ましい反応時間は所定の反応温度に達してから10～120分間である。反応系内は窒素、アルゴンなどの不活性ガスで置換するのが好ましい。

好ましい実施態様として、一般式(I)の原料化合物、不活性溶媒及び金属イオンMに配位能を有する触媒の混合物を、約170℃～約230℃に温度調節した筒状反応器内に連続的に供給して、一定時間加熱した後反応液を抜き出し、冷却後生成物を溶媒から分離回収し、溶媒を再利用する方法が挙げられる。

本発明の方法は、無水条件下に実施するのが好ましく、反応に使用する原料化合物(I)、不活性溶媒、金属イオンMに配位能を有する触媒等は無水のものが好適に用いられる。

本発明によれば、強酸性フッ素系高分子電解質の製造原料である一般式(II)のパールオロビニルエーテルスルホン酸誘導体を高収率で得ることができ、副生成物の生成を抑制することができる。

発明を実施するための最良の形態

以下、本発明を実施例及び比較例を用いてより詳細に説明する。

実施例1

攪拌翼、温度計、窒素ガス(N_2 ガス)導入口、還流冷却管を付した1リットルのフラスコに300gの新しく精留により精製した $\text{Cl}(\text{CF}_2\text{CFCl})_3\text{Cl}$ と脱水したジグライム4gを入れ、乾燥 N_2 ガスを50ml/分で導入しながら攪拌下に、粉末状として130℃で2時間加熱脱水した $\text{NaOCOCF}(\text{CF}_3)\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_3\text{Na}$ 240gを湿気を吸収しないよう注意して素早く仕込み、直ちにマントルヒーターで加熱を開始した。20分の後に200℃に達したところで還流が開始し、さらに5分後に還流

冷却管上より放出されるガス量が急激に増加するのを認めた。約20分程度反応を継続後、ガスの発生がほぼ見られなくなったところでマントルヒーターのスイッチを切り、氷冷浴中で5分間フラスコを室温まで急冷した。反応温度は最高で207℃であった。

$\text{Cl}(\text{CF}_2\text{CFCl})_3\text{Cl}$ 中に分散した褐色粒状粉末をガラスフィルターで濾過し、少量の CF_3CHCl_2 で洗浄後、風乾して若干着色した粒状粉末を取得した。次に、該粒状粉末を純水200mlに溶解し、10%NaOH水溶液で $\text{pH}=7$ に調整後、再度濾別して濾液を採取した。フィルター上の白色残渣はNaFであった。濾液をエバポレーターにかけ、水分を蒸発して全体がほぼ湿潤状態で固化した時点で、いったん5℃の冷蔵庫で1時間保冷後、ガラスフィルター上に移し、約2時間室温大気中で減圧濾過処理した。徐々に褐色の液体がしみ出し、フィルター上には白色結晶性粉末が残存した。該白色結晶性粉末は、実質的に目的とする $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_3\text{Na}$ であり、 $\text{CF}_3\text{CFHOCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_3\text{Na}$ 及び $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_3\text{Na}$ のオリゴマーは殆ど含まれていないことを ^{19}F -NMRで確認した。収量は155gで、収率は83%であった。

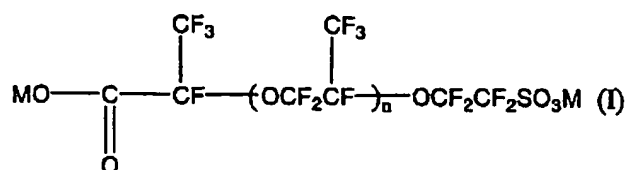
比較例 1

反応にジグリムを添加しない以外は実施例1と同様にして熱分解反応を行った。目的とする $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_3\text{Na}$ の収率は20%程度であり、反応終了後冷却前の混合物中には、原料である $\text{NaOCOCF}(\text{CF}_3)\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_3\text{Na}$ が残存し、副生成物である $\text{CF}_3\text{CFHOCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_3\text{Na}$ 、 $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_3\text{Na}$ のオリゴマーも相当量生成していることを ^{19}F -NMRで確認した。

なお、原料及びオリゴマーは、結晶性に乏しいので、得られた反応混合物を実施例1と同様にして後処理し、結晶化させることで、除去することができたが、得られた目的物の結晶を ^{19}F -NMRで確認したところ、 $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_3\text{Na}$ を主とするが、副生成物として少量の $\text{CF}_3\text{CFHOCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_3\text{Na}$ が存在していることが確認された。

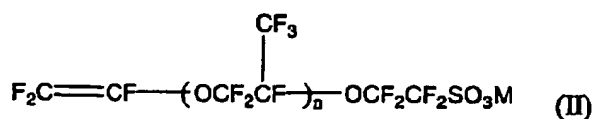
請求の範囲

1. 下記式 (I)



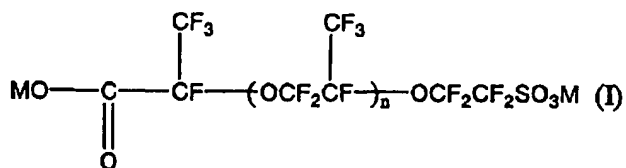
〔式中、Mはアルカリ金属又はアルカリ土類金属を示す。nは0、1又は2を示す。〕

で表される化合物を熱分解する一般式 (II)



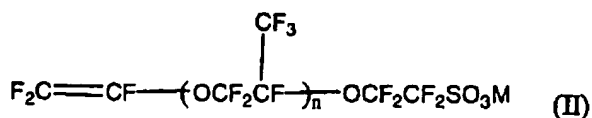
〔式中、M及びnは前記に定義したとおりである。〕で表されるパーフルオロビニルエーテルスルホン酸誘導体の製造法において、該熱分解反応を金属イオンMに配位能を有する触媒の存在下に行うことを特徴とする製造法。

2. 下記式 (I)



〔式中、Mはアルカリ金属又はアルカリ土類金属を示す。nは0、1又は2を示す。〕

で表される化合物を不活性溶媒中で熱分解する一般式 (II)



〔式中、M及びnは前記に定義したとおりである。〕で表されるパーフルオロビニ

ルエーテルスルホン酸誘導体の製造法において、該熱分解反応を金属イオンMに配位能を有する触媒の存在下に行うことを特徴とする請求項1に記載の製造法。

3. 金属イオンMに配位能を有する触媒がグライム系化合物である請求項1に記載の製造法。

4. グライム系化合物がジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジメトキシエタン、ジエトキシエタン、テトラグライム及びクラウンエーテルからなる群から選ばれる少なくとも1種である請求項3に記載の製造法。

5. グライム系化合物がジグライムである請求項4に記載の製造法

6. $n=0$ である請求項1に記載の製造法。

7. 金属イオンMに配位能を有する触媒の添加量が、一般式(I)で表される原料化合物100重量部当たり約0.1～約1000重量部である請求項1に記載の製造法。

8. 金属イオンMに配位能を有する触媒の添加量が、一般式(I)で表される原料化合物100重量部当たり約0.1～約10重量部である請求項1に記載の製造法。

9. Mがアルカリ金属である請求項1に記載の製造法。

10. Mがナトリウムである請求項1に記載の製造法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP00/07266

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl⁷ C07C303/32, 309/10

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
Int.Cl⁷ C07C303/32, 309/10

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
REGISTRY (STN), CA (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO, 98/43952, A1 (Daikin Industries Ltd.), 08 October, 1998 (08.10.98) & EP, 1026152, A1	1-10
Y	US, 4358412, A (Dow Chemical Co.), 09 November, 1982 (09.11.82) & JP, 57-28024, A	1-10

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier document but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
16 January, 2001 (16.01.01)

Date of mailing of the international search report
30 January, 2001 (30.01.01)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl. C07C303/32, 309/10

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl. C07C303/32, 309/10

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

REGISTRY (STN), CA (STN)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	WO, 98/43952, A1 (Daikin Industries Ltd.) 8.10月.1998 (08.10.98) & EP, 1026152, A1	1-10
Y	US, 4358412, A (Dow Chemical Co.) 9.11月.1982 (09.11.82) & JP, 57-28024, A	1-10

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」口頭による開示、使用、展示等に関する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

16.01.01

国際調査報告の発送日

30.01.01

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

前田 憲彦

4H

8318

電話番号 03-3581-1101 内線 3443